

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

11 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

B6
2 688 782

21 N° d'enregistrement national : 92 03297

51 Int Cl⁵ : C 07 D 491/052, 493/04, 513/04, G 02 C 7/04, 7/10,
C 08 K 5/15, 5/34, 5/47(C 07 D 491/052, 311:00,
307:00)(C 07 D 493/04, 311:00, 295:027, 241:00)(C 07 D
513/04, 311:00, 277:00)

12 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 19.03.92.

30 Priorité :

71 Demandeur(s) : Société Anonyme dite : ESSILOR
INTERNATIONAL (Compagnie Générale d'Optique) —
FR.

43 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 24.09.93 Bulletin 93/38.

56 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche : Se reporter à la fin du présent fascicule.

72 Inventeur(s) : Guglielmetti Robert, Pozzo Jean-Luc et
Samat André.

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

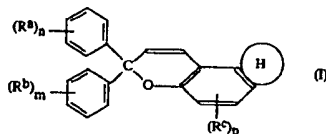
73 Titulaire(s) :

74 Mandataire : Bureau D.A. Casalonga - Josse.

54 Nouveaux chromènes hétérocycliques et leur utilisation dans le domaine de l'optique ophtalmique.

57 L'invention est relative à des composés photochromi-
ques de formule générale:

coxy, amino, aryle, aralkyle ou condensés avec un noyau
aromatique, et à leur utilisation dans l'optique ophtalmique.



FR 2 688 782 - A1

dans laquelle R^a, R^b et R^c désignent hydrogène; alkyle;
aryle; OR, SR, COR ou COOR, dans lesquels R désigne
hydrogène, alkyle ou aryle, amino de formule NR₂ dans
lequel R₁ et R₂ désignent hydrogène, alkyle, cycloalkyle,
aryle, R₁ et R₂ pouvant former avec l'atome d'azote, un hé-
térocycle comportant 4 à 7 chaînons et pouvant contenir en
plus un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi l'azote,
l'oxygène, le soufre, un atome d'halogène; un groupement
mono ou polyhaloalkyle; un groupement NO₂, CN ou SCN;
n et m désignent des nombres entiers de 1 à 5 suivant le
nombre de substitutions sur le noyau et p peut être égal à 1
ou 2 suivant le nombre de substitutions sur le noyau; H est
un hétérocycle aromatique ayant 4 à 7 chaînons compor-
tant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi l'azote,
l'oxygène, le soufre, ces noyaux hétérocycliques pouvant
être substitués par un ou plusieurs groupements alkyle, al-



Nouveaux chromènes hétérocycliques et leur utilisation dans le domaine de l'optique ophtalmique.

5 L'invention a pour objet de nouveaux composés photochromiques, plus particulièrement des composés photochromiques comportant dans leur formule chimique un noyau de la famille des chromènes ou benzopyranes, leur utilisation dans le domaine de l'optique ophtalmique, en particulier dans et/ou sur des lentilles ophtalmiques.

10 Le photochromisme est un phénomène connu depuis de nombreuses années. On dit qu'un composé est photochromique lorsque ce composé, irradié par un faisceau lumineux, dont certaines longueurs d'onde se situent dans le domaine de l'ultraviolet, change de couleur et revient à sa couleur originelle dès que l'irradiation cesse.

15 Les applications de ce phénomène sont multiples, mais une des applications connues plus particulièrement intéressante concerne le domaine de l'optique ophtalmique.

De tels composés sont utilisables dans la fabrication de lentilles ou verres pour lunettes, en vue de filtrer les radiations lumineuses en fonction de leur intensité.

20 L'incorporation des composés photochromiques dans un matériau organique constituant une lentille ophtalmique, permet d'obtenir un verre dont le poids est considérablement réduit par rapport aux lentilles classiques en verre minéral qui comportent des halogénures d'argent à titre d'agent photochrome. Leur incorporation dans des matériaux organiques a toujours posé des difficultés techniques.

25 Toutefois, tout composé à propriété photochromique n'est pas forcément utilisable dans le domaine de l'optique ophtalmique. En effet, le composé photochromique doit répondre à un certain nombre de critères, dont entre autres :

30 - une forte colorabilité qui est la mesure de la capacité pour un composé photochromique de présenter une couleur intense après isomérisation;

- une coloration après absorption de la lumière rendant apte le composé photochromique, seul ou en combinaison avec d'autres composés photochromiques à être utilisé dans des verres ou lentilles

ophtalmiques;

- une absence de coloration ou très faible coloration sous la forme initiale;

- une cinétique rapide de coloration ou de décoloration;

5 - un photochromisme se manifestant dans une plage de température la plus large possible, et en particulier de préférence entre 0 et 40°C.

10 Les composés photochromiques organiques connus et utilisés actuellement présentent généralement un photochromisme décroissant lorsque la température augmente, de sorte que le photochromisme est particulièrement marqué à des températures proches de 0°C, alors qu'il est beaucoup plus faible, voire inexistant, à des températures de l'ordre de 40°C qui sont des températures que peuvent atteindre les verres lors notamment de l'exposition au soleil.

15 Un autre problème rencontré pour les composés photochromiques de l'état de la technique est leur durée de vie. On constate en effet pour certains produits de l'état de la technique, une durée de vie relativement réduite. En effet, après un certain nombre de cycles de coloration et de décoloration, le composé photochromique se bloque
20 généralement dans une forme ouverte et colorée et ne présente plus les propriétés photochromes réversibles.

25 De nombreux composés photochromiques de type chroménique ont été synthétisés par le Professeur HELLER dans, par exemple, la demande de brevet EP 246 114 décrivant une série de composés photochromiques dans lesquels un groupe spiroadamantane est introduit en position 2 du noyau benzopyrane ou naphtopyrane, ou encore la demande de brevet WO 90/07507 où 2 groupes cyclopropyle sont attachés à la position 2 du composé cyclique de benzopyrane ou naphtopyrane. On peut encore citer, du même inventeur, la demande de
30 brevet WO 91/00861 où un groupe norcamphore ou un groupe tricyclodécane est introduit en position 2 de composés photochromiques du même type.

35 On a déjà décrit dans le brevet US-3.567.605 des dérivés photochromiques de type benzopyrane et naphtopyrane substitués en position 2 du cycle pyranique. Ces composés présentent cependant des

constantes cinétiques de décoloration relativement faibles.

On connaît par ailleurs dans la demande EP-A-0401958 des dérivés photochromes présentant également des constantes de cinétique de décoloration faibles et moins bien adaptés à l'application envisagée.

La société demanderesse a découvert une nouvelle famille de benzopyranes présentant des propriétés photochromiques particulièrement intéressantes. Les composés conformes à l'invention présentent en effet une forte colorabilité en particulier dans le domaine rouge particulièrement utile pour l'optique ophtalmique, ces composés pouvant alors être utilisés avec des composés photochromiques donnant une couleur bleue, en vue d'obtenir une coloration finale naturelle lors de l'exposition à la lumière.

Les composés conformes à l'invention présentent par ailleurs une absence de coloration ou une très faible coloration à l'état initial et une cinétique rapide de coloration et de décoloration dans une plage de température très large, comprise en particulier entre 0 et 40°C.

La demanderesse a également constaté que ces composés avaient une durée de vie particulièrement longue.

Toutes ces propriétés font que ces nouveaux composés photochromiques sont particulièrement intéressants dans leur utilisation dans l'optique ophtalmique et en particulier pour leur utilisation dans et/ou sur des lentilles ophtalmiques.

On appelle lentilles ophtalmiques au sens de l'invention, des verres de lunettes, en particulier des verres solaires, des lentilles de contact.

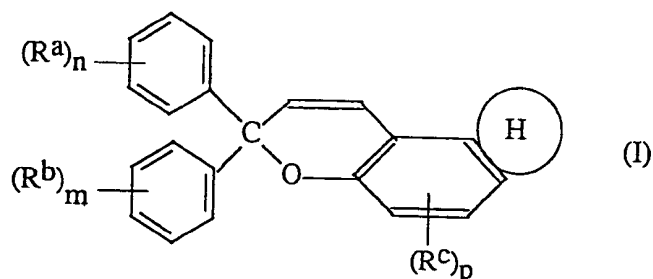
Un objet de l'invention est donc constitué par les nouveaux composés photochromiques.

Un autre objet de l'invention est constitué par leur utilisation dans l'optique ophtalmique.

L'invention a également pour objet des compositions destinées à être utilisées pour le revêtement de lentilles ophtalmiques ou leur incorporation dans ces lentilles.

D'autres objets de l'invention apparaîtront à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

Le composé photochromique, conforme à l'invention, est essentiellement caractérisé par le fait qu'il répond à la formule générale :

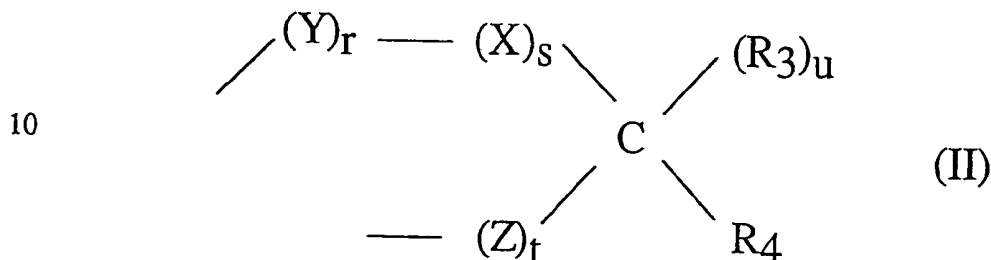


dans laquelle R^a , R^b et R^c désignent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène; un groupement alkyle; un groupement aryle; un groupement OR, SR, COR ou COOR, dans lesquels R désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle ou un groupement aryle; un groupement amino de formule NR_1R_2 dans lequel R_1 et R_2 désignent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupement alkyle, un groupement cycloalkyle, un groupement aryle, R_1 et R_2 pouvant former avec l'atome d'azote, un hétérocycle comportant 4 à 7 chaînons et pouvant contenir en plus un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi l'azote, l'oxygène, le soufre, un atome d'halogène; un groupement mono ou polyhaloalkyle; un groupement NO_2 , CN ou SCN; n et m désignent des nombres entiers de 1 à 5 suivant le nombre de substitutions sur le noyau et p peut être égal à 1 ou 2 suivant le nombre de substitutions sur le noyau. Les radicaux R^a , R^b , R^c peuvent avoir des significations différentes lorsque m, n et p sont supérieurs à 1 et suivant la position sur les noyaux; H est un hétérocycle aromatique ayant 4 à 7 chaînons et de préférence 5 ou 6 chaînons comportant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi l'azote, l'oxygène, le soufre, ces noyaux hétérocycliques pouvant être substitués par un ou plusieurs groupements alkyle, alcoxy, amino, aryle, aralkyle ou condensés avec un noyau aromatique.

Dans la formule précitée, un groupement alkyle désigne de préférence un groupement ayant 1 à 6 atomes de carbone, un groupement cycloalkyle désigne de préférence un groupement ayant 3

à 7 atomes de carbone, le groupement aryle désigne de préférence un groupement phényle, halogène désigne de préférence chlore, brome, fluor, le groupement polyhaloalkyle désigne de préférence le groupement CF_3 .

Le noyau hétérocyclique est représenté plus particulièrement par la formule (II) :



dans laquelle :

Y désigne CR_5R_6 dans laquelle R_5 et R_6 désignent, indépendamment l'un de l'autre, hydrogène, alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_6$, phényle; CR_5 , R_5 ayant la signification indiquée ci-dessus, l'atome de carbone étant relié à l'un des atomes voisins par une double liaison; NR_7 dans laquelle R_7 désigne hydrogène, alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_6$ ou N - relié à l'atome voisin par une double liaison; oxygène ou soufre; r étant égal à 0 ou 1;

X et Z désignent, indépendamment l'un de l'autre, CR_8R_9 , dans laquelle R_8 et R_9 désignent, indépendamment l'un de l'autre, hydrogène, alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_6$, phényle; CR_8 - R_8 ayant la signification indiquée ci-dessus et l'atome de carbone étant relié à l'atome voisin par une double liaison; NR_{10} où R_{10} désigne hydrogène ou alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_6$ ou bien N - relié à l'atome voisin par une double liaison; oxygène, soufre, s ou t est égal à 0 ou 1 et la somme $r + s + t$ est égale ou supérieure à 2 et l'un au moins des groupements Y, X, Z désigne NH- , -N- ; -O- ou -S- , les significations -N- , -O- , -S- étant préférées;

R_3 et R_4 désignent, indépendamment l'un de l'autre, hydrogène, alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_6$, phényle, u est égal à 0 ou 1 et l'atome de carbone formant avec l'un des atomes de carbone voisins, une double liaison lorsque u est égal à 0, R_3 et X ou R_4 et Z pouvant former conjointement des éléments d'un cycle ayant 5 ou 6 chaînons

aromatiques ou non, de préférence benzénique, ou un noyau naphthalène substitué éventuellement par un groupement $(R_{11})_v$, R_{11} ayant la signification de l'un quelconque des groupements R^a , R^b , R^c , tel que défini ci-dessus et v ayant une valeur entière de 0 à 4 lorsqu'on a un cycle benzénique ou de 0 à 6 lorsqu'on a un cycle naphthalénique.

5

Les noyaux hétérocycliques particulièrement préférés sont choisis parmi les groupements de formule (II), dans laquelle r est égal à O, X désigne O, S ou N, Z désigne CR_8R_9 ou X désigne CR_8R_9 et Z désigne O, S ou N et R_3 , R_4 , R_8 , R_9 ont les significations indiquées ci-dessus, et lorsque Z ou bien X désigne CR_8 , R_4 et R_8 ou bien R_3 et R_8 peuvent former conjointement un cycle benzénique éventuellement substitué; X désigne de préférence O ou S.

10

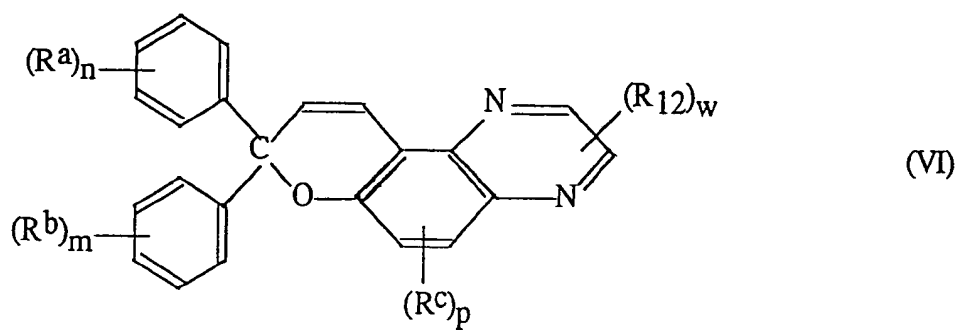
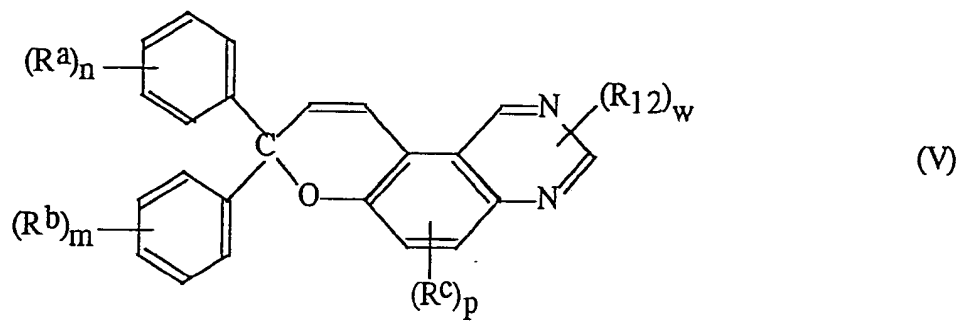
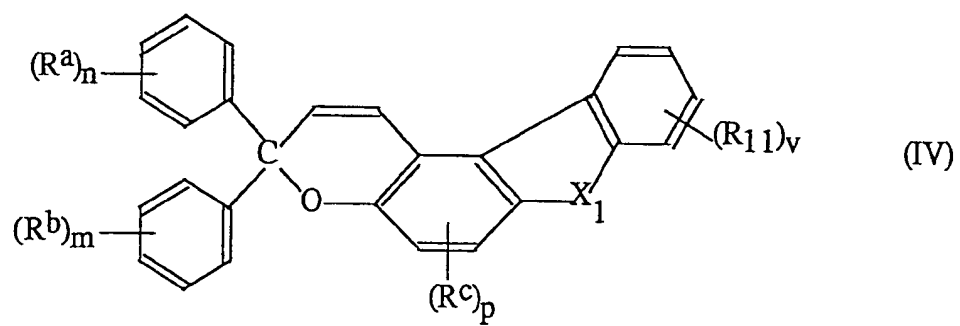
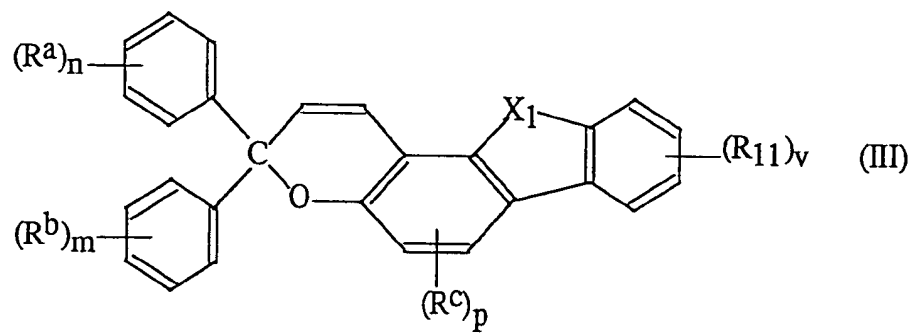
D'autres composés préférés sont ceux pour lesquels $r+s+t=3$, et au moins l'un des groupements X, Y ou Z désigne N, l'un au moins de ces groupements désignant CR_8R_9 ou CR_8 ; de préférence Z désigne N, X ou Y désigne N et l'autre CR_8 , R_8 , R_9 ayant les significations indiquées ci-dessus.

15

Les noyaux hétérocycliques plus particulièrement préférés sont choisis parmi les noyaux pyrimidinique, pyrazinique, furane éventuellement condensé avec un noyau aromatique pour former un cycle benzofurane, thiazole éventuellement substitué.

20

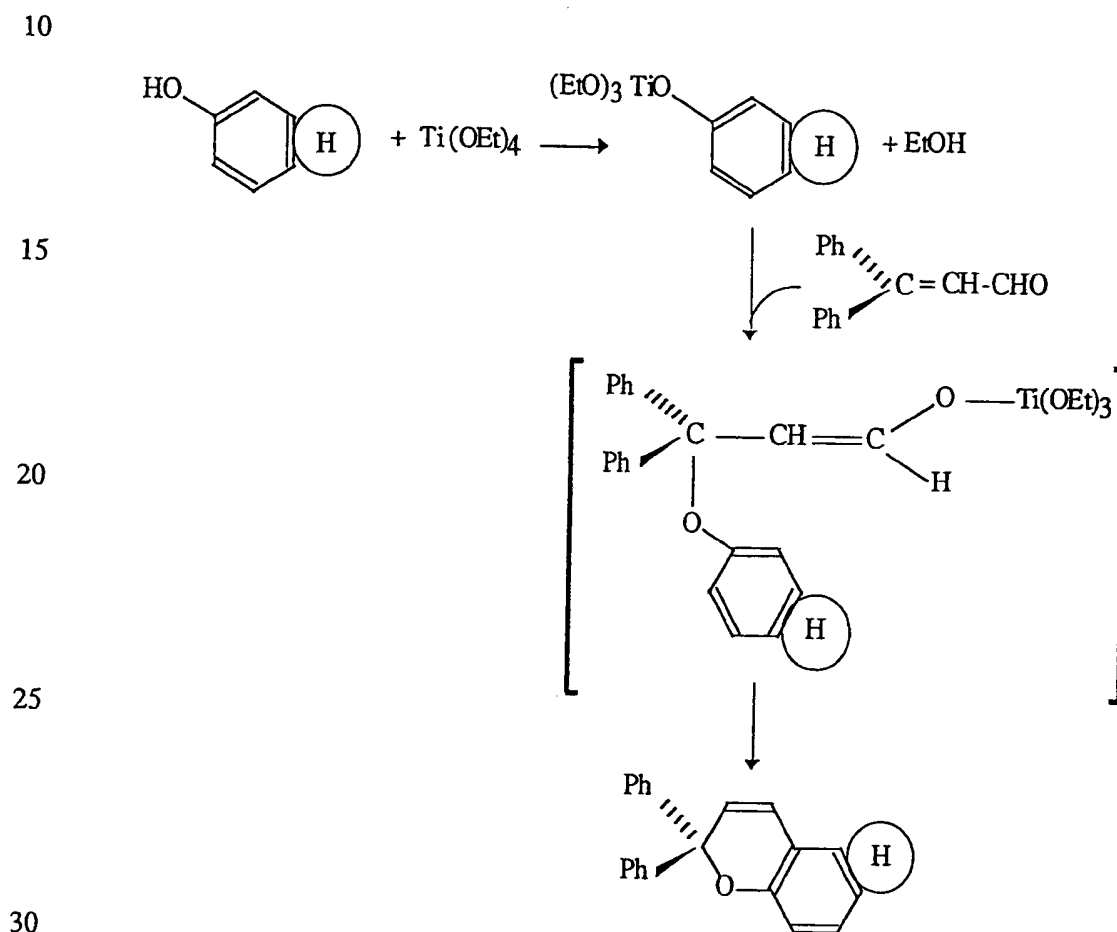
Les familles de composés plus particulièrement préférées répondent aux formules :



dans lesquelles $R^a R^b$, R^c , R_{11} et n , m , p et v ont les significations indiquées ci-dessus, X_1 ayant la signification oxygène ou soufre et de préférence oxygène, R_{12} ayant la signification indiquée pour R_{11} et w ayant une valeur entière de 0 à 2.

Les composés conformes à l'invention peuvent être préparés selon le schéma réactionnel suivant :

SCHEMA REACTIONNEL A



Dans ces formules, H désigne un groupement hétérocyclique ayant la signification indiquée ci-dessus. Les groupements phényle peuvent être substitués par un groupement R^a ou R^b tel que défini ci-dessus.

Les composés photochromiques conformes à l'invention peuvent

être utilisés pour réaliser des lentilles ophtalmiques photochromiques.

Les composés conformes à l'invention peuvent être introduits dans une composition destinée à être appliquée sur ou être introduite dans un matériau polymère organique transparent pour obtenir un article transparent photochromique. Ils peuvent également être introduits dans des compositions solides telles que films plastique, plaques et lentilles pour réaliser des matériaux utilisables notamment comme lentilles ophtalmiques, lunettes de soleil, viseurs, optique de caméra et filtres.

Les compositions liquides qui constituent un objet de l'invention sont essentiellement caractérisées par le fait qu'elles contiennent sous forme dissoute ou dispersée les composés conformes à l'invention dans un milieu à base de solvants appropriés pour être appliqués ou introduits dans un matériau polymère transparent.

Des solvants plus particulièrement utilisables sont des solvants organiques choisis parmi le benzène, le toluène, le chloroforme, l'acétate d'éthyle, la méthyléthylcétone, l'acétone, l'alcool éthylique, l'alcool méthylique, l'acétonitrile, le tétrahydrofurane, le dioxane, l'éther méthylique d'éthylèneglycol, le diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde, le méthylcellosolve, la morpholine, et l'éthylèneglycol.

Lorsque les composés conformes à l'invention sont dispersés, le milieu peut également contenir de l'eau.

Selon une autre forme de réalisation, les composés conformes à l'invention peuvent être introduits et de préférence dissous dans des solutions incolores ou transparentes préparées à partir de polymères, de copolymères ou de mélanges de polymères transparents dans un solvant organique approprié.

Les exemples de telles solutions sont entre autres des solutions de nitrocellulose dans l'acétonitrile, de polyvinylacétate dans l'acétone, de chlorure de polyvinyle dans la méthyléthylcétone, de polyméthylméthacrylate dans l'acétone, d'acétate de cellulose dans le diméthylformamide, de polyvinylpyrrolidone dans de l'acétonitrile, de polystyrène dans le benzène, d'éthylcellulose dans du chlorure de méthylène.

Ces compositions peuvent être appliquées sur des supports

transparents tels qu'en téréphtalate de polyéthylèneglycol, de papier borylé, de triacétate de cellulose et séchées pour obtenir un matériau photochromique qui peut se colorer en présence d'une radiation ultraviolette, et qui retourne à l'état non coloré et transparent en l'absence de la source de radiation.

Les composés photochromiques de la présente invention ou les compositions les contenant définies ci-dessus peuvent être appliqués ou incorporés dans un matériau organique polymérisé transparent solide approprié pour des éléments ophtalmiques tels que des lentilles ophtalmiques ou des matériaux utiles pour être utilisés dans des lunettes de soleil, des viseurs, des optiques de caméras et des filtres.

A titre de matériaux solides transparents qui peuvent être utilisés pour réaliser des lentilles ophtalmiques conformes à l'invention, on peut citer les polymères de polyol(allylcarbonate), des polyacrylates, des poly(alkylacrylate) tels que des polyméthylméthacrylates, l'acétate de cellulose, le triacétate de cellulose, le propionate acétate de cellulose, le butyrate acétate de cellulose, le poly(vinylacétate), le poly(vinylalcool), les polyuréthanes, les polycarbonates, les polyéthylènetéréphtalates, les polystyrènes, les (polystyrène-méthylméthacrylate), les copolymères de styrène et d'acrylonitrile, les polyvinylbutyrates.

Les copolymères transparents ou des mélanges de polymères transparents sont également appropriés pour réaliser de tels matériaux.

On peut citer à ce sujet les matériaux préparés à partir de polycarbonates tels que le poly(4,4'-dioxydiphénol-2,2 propane), le polyméthylméthacrylate, les polyol(allylcarbonate) tels qu'en particulier le diéthylèneglycol bis(allylcarbonate) et ses copolymères tels que par exemple avec l'acétate de vinyle. On peut citer en particulier les copolymères de diéthylèneglycol bis(allylcarbonate) et d'acétate de vinyle (80-90/10-20) et encore le copolymère de diéthylèneglycol bis(allylcarbonate) avec l'acétate de vinyle, l'acétate de cellulose et le propionate de cellulose, le butyrate de cellulose (80-85/15-20).

Les polyols(allylcarbonate) sont préparés en utilisant des allyl carbonates de polyols liquides aliphatiques ou aromatiques, linéaires

ou ramifiés tels que les glycols aliphatiques de bis-allylcarbonate ou les alkylène bis(allylcarbonate). Parmi les polyols (allylcarbonate) qui peuvent être utilisés pour préparer les matériaux transparents solides utilisables conformément à l'invention, on peut citer l'éthylèneglycol bis(allylcarbonate), le diéthylèneglycol bis(2-méthallylcarbonate), le diéthylèneglycol bis(allylcarbonate), l'éthylèneglycol bis(2-chloroallylcarbonate), le triéthylèneglycol bis(allylcarbonate), le 1,3-propanediol bis(allylcarbonate), le propylèneglycol bis(2-éthylallylcarbonate), le 1,3-butanediol bis(allylcarbonate), le 1,4-butanediol bis(2-bromoallylcarbonate), le dipropylèneglycol bis(allylcarbonate), le triméthylèneglycol bis(2-éthylallylcarbonate), le pentaméthylène glycol bis(allylcarbonate), l'isopropylène bisphénol bis(allylcarbonate). Le produit le plus important est constitué par le diéthylène glycol bis(allylcarbonate) encore connu sous la dénomination CR39.

La quantité de composés photochromiques à utiliser conformément à l'invention, soit dans la composition, soit au moment de son introduction dans le support solide, n'est pas critique et dépend généralement de l'intensité de la couleur que la composition peut conférer au matériau après exposition aux radiations. D'une manière générale, plus on ajoute de composés photochromiques, plus la coloration sous irradiation sera importante.

Conformément à l'invention, on utilise une quantité suffisante pour conférer au matériau traité la propriété de changer de couleur au moment de l'exposition à la radiation. Cette quantité de composés photochromiques est généralement comprise entre 0,01 et 20% en poids et de préférence entre 0,05 et 10% en poids par rapport au poids total du matériau optique ou de la composition.

Les composés photochromiques conformes à l'invention peuvent également être introduits dans un support temporaire (tel qu'un vernis formant un revêtement sur un substrat) de transfert et être transférés ensuite thermiquement dans le substrat comme décrit en particulier dans le brevet US-4.286.957 ou US-4.880.667.

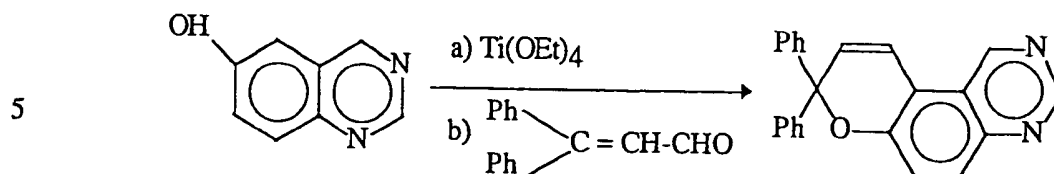
Ces composés peuvent être utilisés avec d'autres composés photochromiques, tels que des composés photochromiques donnant lieu à des colorations différentes telles que bleu, verte, connus dans

l'état de la technique. C'est ainsi qu'on peut utiliser des spiro(indoline-oxazines) bien connus dans l'état de la technique.

5 Une fois appliqués sur des matériaux ophtalmiques ou introduits dans de tels matériaux, on constate après exposition aux irradiations UV, l'apparition d'une coloration et le retour à la couleur ou à la transparence originelle lorsqu'on interrompt l'exposition aux radiations UV.

10 Les composés conformes à l'invention présentent l'intérêt de permettre ce changement de coloration un grand nombre de fois et ceci à des températures très variables comprises entre 0 et 40°C.

Les exemples suivants sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant présenter un caractère limitatif.

EXEMPLE 1

2,09 g de 6-hydroxyquinazoline ($1,43 \cdot 10^{-2}$ mole) sont dissous dans 10 ml de toluène anhydre et placés sous atmosphère inerte.

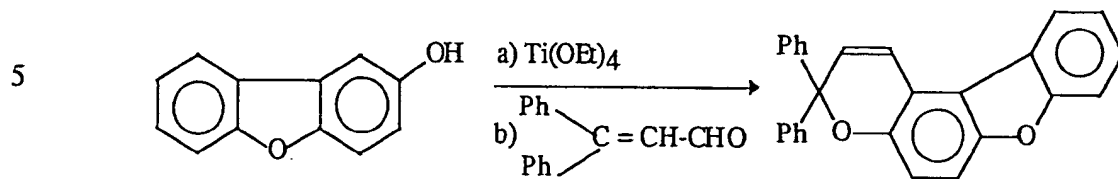
Une solution toluénique stoechiométrique d'orthotitanate est additionnée. On porte ensuite le mélange réactionnel au reflux pendant 1 heure. On poursuit ensuite le chauffage afin d'éliminer l'éthanol ainsi formé. Après retour à température ambiante, on additionne 1,46 g ($7,01 \cdot 10^{-3}$ mole) de β -phénylcinnamaldéhyde. On poursuit le reflux ensuite pendant 2 heures sous atmosphère inerte. Après retour à température ambiante, le milieu réactionnel est extrait à l'aide d'une solution 2M de chlorure d'ammonium, puis trois fois à l'aide d'une solution 2M de soude.

On sèche sur MgSO_4 . On chasse le solvant à l'évaporateur rotatif. On additionne 50 ml d'hexane. On recueille le précipité que l'on recristallise dans le cyclohexane (solide blanc).

P.F. = 162°C .

Rdt = 43%.

Quand une solution toluénique du composé de l'exemple 1 est irradiée par le rayonnement UV, la solution devient rouge (438 nm), quand l'irradiation ultraviolette est coupée, la solution redevient incolore.

EXEMPLE 2

a) Le 2-hydroxydibenzofurane (1,842 g, 10^{-2} mole) est dissous dans le toluène anhydre. On additionne une solution toluénique stoechiométrique d'orthotitanate. On porte le mélange réactionnel au reflux pendant 30 minutes puis on distille l'éthanol ainsi formé.

b) Après retour à température ambiante, on additionne lentement une solution toluénique de β -phénylcinnamaldéhyde (1,041 g, $5 \cdot 10^{-3}$ mole). On poursuit le reflux sous atmosphère inerte pendant 1 h 30.

Après retour à température ambiante, on chasse le solvant à l'évaporateur rotatif. On additionne alors du dichlorométhane ainsi qu'une solution 2N de soude.

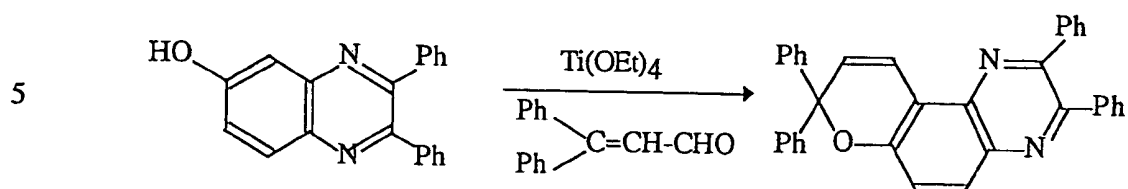
On extrait en continu pendant 24 heures. On sèche sur MgSO_4 . On chasse le solvant à l'évaporateur rotatif.

Le chromène obtenu est purifié par chromatographie "flash" (100% pentane). On recristallise dans le cyclohexane (solide jaune).

P.F. = 134°C .

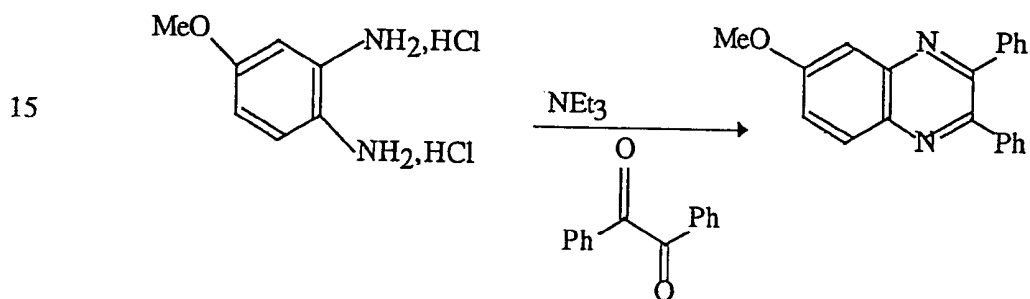
Rdt = 40%.

Quand une solution toluénique de l'exemple 2 est irradiée par le rayonnement UV, la solution devient rouge (505 nm), quand l'irradiation ultraviolette est coupée, la solution redevient incolore.

EXEMPLE 3

10 Etape 1 : Synthèse de la 6-hydroxy 2,3-diphénylquinoxaline.

a) 6-méthoxy 2,3-diphénylquinoxaline



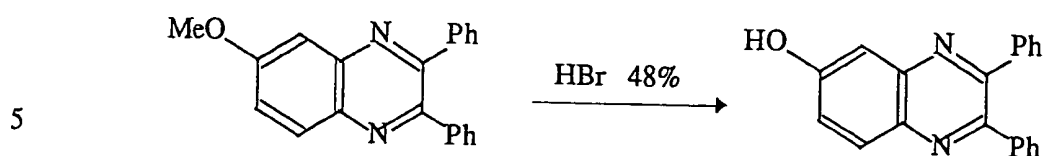
2 g de dichlorhydrate de 4-méthoxy 1,2-phénylènediamine ($1,15 \cdot 10^{-2}$ mole) sont dissous dans 20 ml d'éthanol anhydre sous atmosphère inerte.

On additionne une solution éthanolique stoechiométrique de triéthylamine. On poursuit l'agitation à température ambiante pendant 30 minutes. On additionne une solution éthanolique de benzil (2,46 g $1,17 \cdot 10^{-2}$ mole). On porte au reflux pendant 4 heures. On récupère par filtration le précipité formé. On sèche sous vide afin d'obtenir 2,4 g du composé désiré.

30 P.F. = 152°C

Rdt = 70%.

b) 6-hydroxy 2,3-diphénylquinoxaline



Un mélange de 6-méthoxy 2,3-diphénylquinoxaline (1 g : $3,2 \cdot 10^{-3}$ mole) et de 10 ml d'HBr (48%) est chauffé à 120°C pendant 9 heures. Après retour à température ambiante, la solution est neutralisée (pH : 7,5) à l'aide d'une solution 1M de NH_4OH .

On récupère par filtration le précipité formé que l'on purifie par chromatographie "flash" (99%, CHCl_3 , 1%, CH_3OH). On chasse le solvant à l'évaporateur rotatif.

P.F. = 251°C

Rdt = 43%.

Etape 2 :

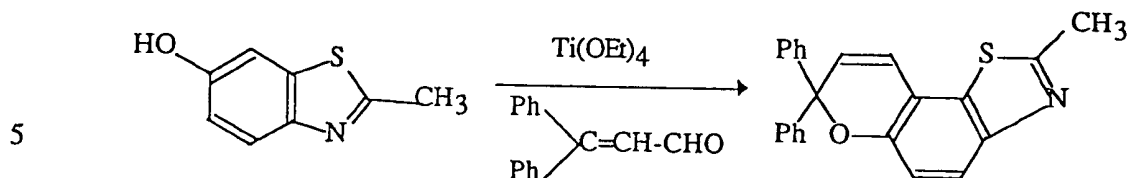
a) La 6-hydroxy 2,3-diphénylquinoxaline (1 g, $3,37 \cdot 10^{-3}$ mole) est dissoute dans le toluène anhydre. On additionne une solution toluénique stoechiométrique d'orthotitanate. On porte le mélange réactionnel au reflux pendant 30 minutes puis on distille l'éthanol ainsi formé.

b) Après retour à température ambiante, on additionne lentement une solution toluénique de β -phénylcinnamaldéhyde (0,33 g, $1,58 \cdot 10^{-3}$ mole). On porte à reflux sous atmosphère inerte pendant 2 heures.

Après retour à température ambiante, le milieu réactionnel est extrait à l'aide d'une solution 2M de chlorure d'ammonium, puis trois fois à l'aide d'une solution 2M de soude. On sèche sur MgSO_4 . On chasse le solvant à l'évaporateur rotatif. On additionne 25 ml de cyclohexane. On recueille un précipité que l'on purifie par chromatographie (100% éther). On recristallise dans le cyclohexane (solide blanc).

P.F. = 159°C

Rdt = 10%

EXEMPLE 4Etape 1 : Synthèse du 6-hydroxy 2-méthylbenzothiazole

10 On mélange 1 g de 6-méthoxy 2-méthylbenzothiazole commercial ($5,5 \times 10^{-3}$ mole) à 0,9 g d'acide bromhydrique azéotropique à 48% ($1,1 \times 10^{-2}$ mole). La réaction s'effectue en tube scellé à 125°C durant 6 heures.

15 Après neutralisation de la solution avec de l'ammoniaque 3N (pH=7), le composé hydroxylé est extrait au chloroforme. Le rendement est quantitatif. (Synthèse décrite dans le brevet français FR-2.647.790).

P.F. = 147°C.

Etape 2 :

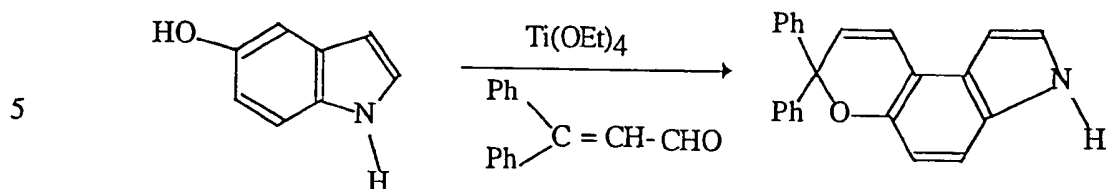
20 0,965 g de 6-hydroxy 2-méthylbenzothiazole ($5,83 \cdot 10^{-3}$ mole) sont dissous dans 10 ml de toluène anhydre et placés sous atmosphère inerte.

25 Une solution toluénique stoechiométrique d'orthotitanate est additionnée. On porte ensuite le mélange réactionnel au reflux pendant 30 minutes. On poursuit ensuite le chauffage afin d'éliminer l'éthanol ainsi formé. Après retour à température ambiante, on additionne 0,585 g ($2,8 \cdot 10^{-3}$ mole) de β -phénylcinnamaldéhyde. On poursuit le reflux ensuite pendant 1 h 30 sous atmosphère inerte. Après retour à température ambiante, le milieu réactionnel est extrait à l'aide d'une

30 solution 2M de chlorure d'ammonium, puis trois fois à l'aide d'une solution 2M de soude.

On sèche sur MgSO_4 . On chasse le solvant à l'évaporateur rotatif. On additionne 50 ml d'hexane. On recueille le précipité que l'on recristallise dans le cyclohexane (solide jaune).

35 P.F. = 215°C Rdt = 35%

EXEMPLE 5

O,77 g de 5-hydroxyindole ($5,77 \cdot 10^{-3}$ mole) sont dissous dans 10 ml de toluène anhydre et placés sous atmosphère inerte.

Une solution toluénique stoechiométrique d'orthotitanate est additionnée. On porte ensuite le mélange réactionnel au reflux pendant 40 minutes. On poursuit ensuite le chauffage afin d'éliminer l'éthanol ainsi formé. Après retour à température ambiante, on additionne 0,55g ($2,66 \cdot 10^{-3}$ mole) de β -phénylcinnamaldehyde. On poursuit le reflux ensuite pendant 1 heure 30 minutes sous atmosphère inerte. Après retour à température ambiante, le milieu réactionnel est extrait à l'aide d'une solution 2M de chlorure d'ammonium, puis trois fois à l'aide d'une solution 2M de soude.

On sèche sur MgSO_4 . On chasse le solvant à l'évaporateur rotatif. On purifie par chromatographie sur silice (100% toluène). On recueille une huile rouge que l'on cristallise dans le pentane.

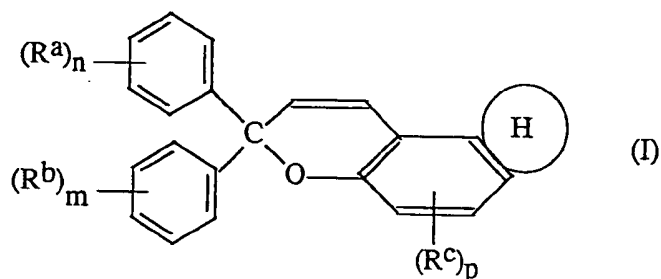
P.F. = 143°C

Rdt = 33%.

5		Couleur de la photo- merocyanine	λ_{\max} (nm)	Constante cinétique de décoloration thermique K en s ⁻¹	A ₀ (colorabilité dans le toluène à 2,5x10 ⁻⁵ M)
10	Exemples				
	1	Rouge	438	0,47	1,03
	2	Rouge	505	0,23	0,41
15	3	Rouge	471	0,1	0,93
	4	Rouge	430-508	0,25	0,14

REVENDICATIONS

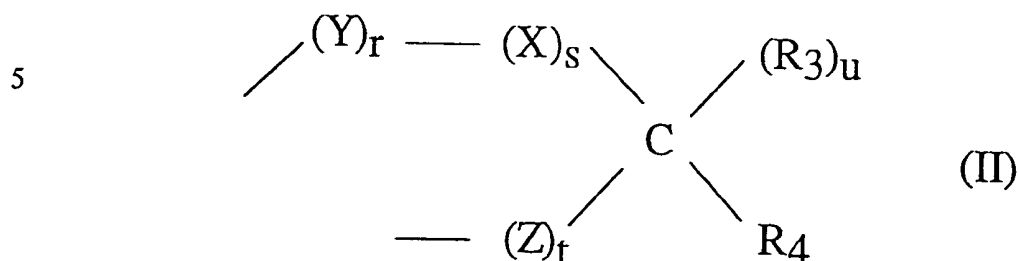
1. Composé photochromique, caractérisé par le fait qu'il répond à la formule générale :



dans laquelle R^a , R^b et R^c désignent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupement alkyle, un groupement aryle, un groupement OR, SR, COR ou COOR, dans lesquels R désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle ou un groupement aryle, un groupement amino de formule NR_1R_2 dans lequel R_1 et R_2 désignent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupement alkyle, un groupement cycloalkyle, un groupement aryle, R_1 et R_2 pouvant former avec l'atome d'azote, un hétérocycle comportant 4 à 7 chaînons et pouvant contenir en plus un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi l'azote, l'oxygène, le soufre, un atome d'halogène, un groupement mono ou polyhaloalkyle; un groupement NO_2 , CN ou SCN; n et m désignent des nombres entiers de 1 à 5 suivant le nombre de substitutions sur le noyau et p peut être égal à 1 ou 2 suivant le nombre de substitutions sur le noyau. Les groupements R^a , R^b , R^c peuvent avoir des significations différentes lorsque m, n et p sont supérieurs à 1 et suivant la position sur les noyaux; H est un hétérocycle aromatique ayant 4 à 7 chaînons comportant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi l'azote, l'oxygène, le soufre, ces noyaux hétérocycliques pouvant être substitués par un ou plusieurs groupements alkyle, alcoxy, amino, aryle, aralkyle ou condensés avec un noyau aromatique.

2. Composé selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'il répond à la formule (I) dans laquelle l'hétérocycle est un cycle à 5 ou 6 chaînons.

3. Composé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé par le fait que l'hétérocycle aromatique répond à la formule générale :



dans laquelle :

Y désigne CR_5R_6 dans laquelle R_5 et R_6 désignent, indépendamment l'un de l'autre, hydrogène, alkyle en C_1-C_6 , phényle; CR_5 , R_5 ayant la signification indiquée ci-dessus, l'atome de carbone étant relié à l'un des atomes voisins par une double liaison; NR_7 dans laquelle R_7 désigne hydrogène, alkyle en C_1-C_6 ou N - relié à l'atome voisin par une double liaison; oxygène ou soufre; r étant égal à 0 ou 1;

X et Z désignent, indépendamment l'un de l'autre, CR_8R_9 , dans laquelle R_8 et R_9 désignent, indépendamment l'un de l'autre, hydrogène, alkyle en C_1-C_6 , phényle, $CR_8 - R_8$ ayant la signification indiquée ci-dessus et l'atome de carbone étant relié à l'atome voisin par une double liaison; NR_{10} où R_{10} désigne hydrogène ou alkyle en C_1-C_6 ou bien N - relié à l'atome voisin par une double liaison; oxygène, soufre, s ou t est égal à 0 ou 1 et la somme $r + s + t$ est égale ou supérieure à 2 et l'un au moins des groupements Y, X, Z désigne $NH-$, $-N-$; $-O-$ ou $-S-$;

R_3 et R_4 désignent, indépendamment l'un de l'autre, hydrogène, alkyle en C_1-C_6 , phényle, u est égal à 0 ou 1 et l'atome de carbone formant avec l'un des atomes de carbone voisins, une double liaison lorsque u est égal à 0, R_3 et X ou R_4 et Z pouvant former conjointement des éléments d'un cycle ayant 5 ou 6 chaînons aromatiques ou non, de préférence benzénique substitué éventuellement par un groupement $(R_{11})_v$, R_{11} ayant la signification de l'un quelconque des groupements R^a , R^b , R^c , tel que défini ci-

30

35

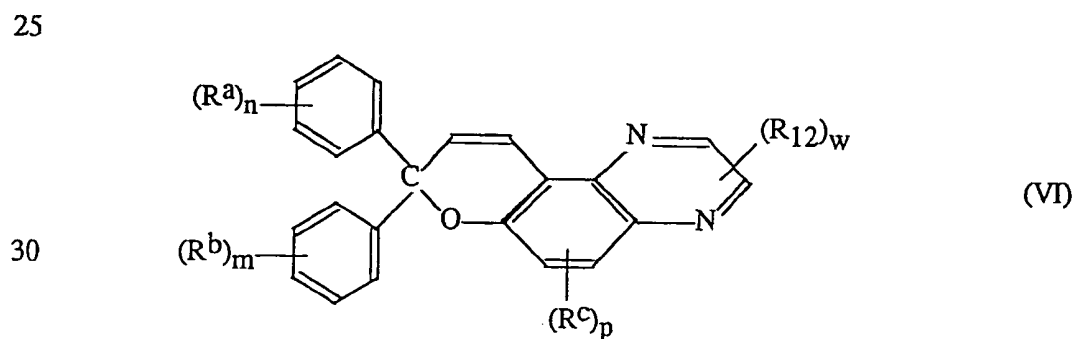
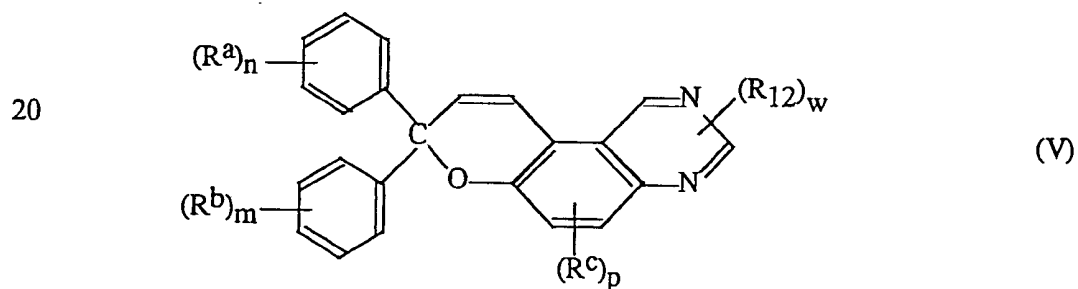
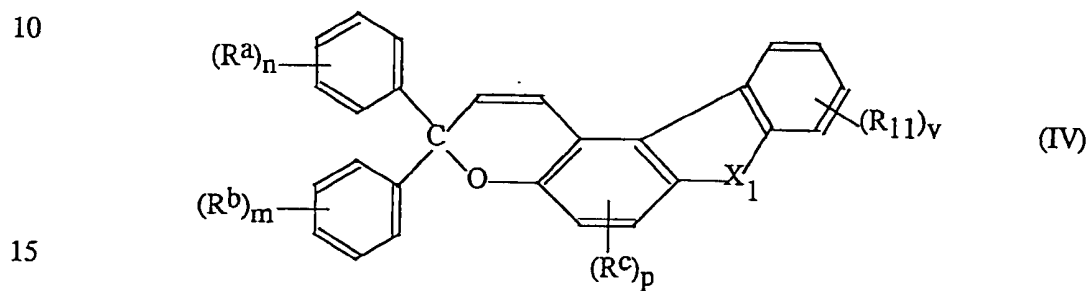
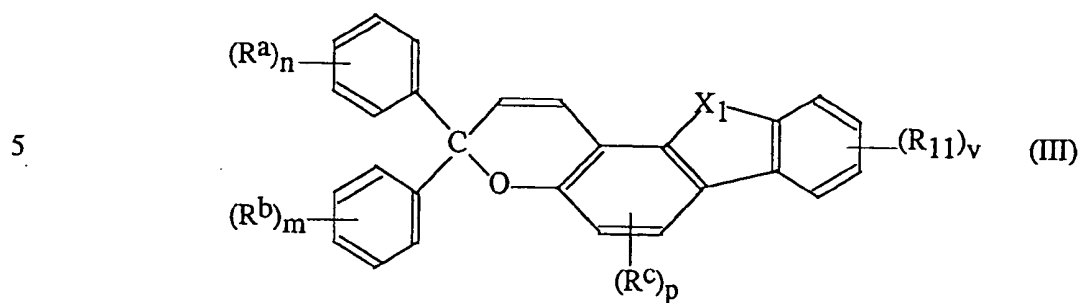
dessus et v ayant une valeur entière de 0 à 4.

4. Composé selon la revendication 3, caractérisé par le fait que lorsque Y, X et Z désignent des hétéroatomes, ils sont choisis parmi - N-, -O- ou -S-.

5 5. Composé selon l'une quelconque des revendications 2 à 4, caractérisé par le fait que dans le groupement de formule (II), r est égal à 0, X désigne O, S ou N, Z désigne CR_8R_9 , ou bien X désigne CR_8R_9 et Z désigne O, S ou N, R_3 , R_4 , R_8 , R_9 ayant les significations indiquées dans la revendication 3 et lorsque Z ou bien X désignent
10 CR_8 , R_4 et R_8 ou bien R_3 et R_8 forment conjointement un cycle benzénique.

6. Composé selon l'une quelconque des revendications 2 à 4, caractérisé par le fait que $r+s+t=3$ et au moins l'un des groupements X, Y, Z désigne N, l'un au moins de ces groupements désignant CR_8R_9 ou
15 $CR_8 - R_8$, R_9 ayant les significations indiquées dans la revendication 3.

7. Composé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que les composés photochromiques sont choisis parmi les composés de formules :



25

30

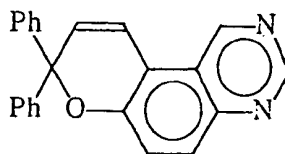
35

dans lesquelles R^a , R^b , R^c , R_{11} , n , m , p et v ont les significations indiquées dans les revendications 1 et 2, et X_1 désigne oxygène ou soufre et R_{12} a la signification indiquée pour R_{11} et w a une valeur

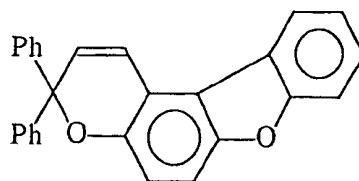
entière égale de 0 à 2 .

8. Composé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'il est choisi parmi les composés de formules :

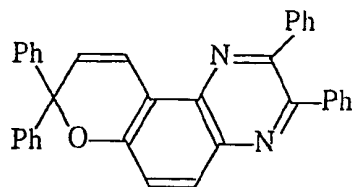
5



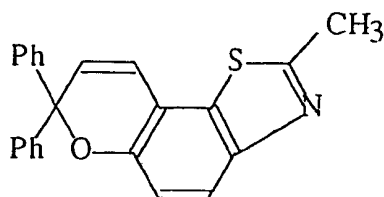
10



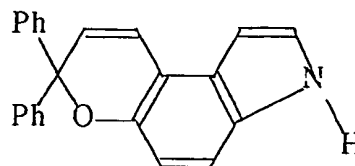
15



20



25



30

9. Utilisation du composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, comme composé photochromique dans l'optique ophtalmique.

35

10. Composition destinée à être appliquée sur ou introduite dans un matériau polymère organique transparent, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un composé photochromique tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans des quantités
5 suffisantes pour permettre au matériau exposé à une radiation ultraviolette de changer de couleur.

11. Composition selon la revendication 10, caractérisée par le fait que la composition est sous forme liquide contenant sous forme dissoute ou dispersée, les composés photochromiques selon l'une
10 quelconque des revendications 1 à 8, dans un milieu à base de solvants appropriés pour être appliqués ou introduits dans un matériau polymère transparent.

12. Composition destinée à être appliquée sur ou introduite dans un matériau polymère organique transparent, caractérisée par le fait qu'elle est constituée par une solution incolore ou transparente à base
15 de polymères, de copolymères ou de mélange de polymères transparents dans un solvant organique approprié, contenant au moins un composé photochromique tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans des quantités suffisantes pour permettre au
20 matériau exposé à une radiation ultraviolette de changer de couleur.

13. Matériau solide transparent approprié pour réaliser des lentilles ophtalmiques, caractérisé par le fait qu'il comporte sur la surface et/ou à l'intérieur au moins un composé photochromique tel
25 que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans des quantités suffisantes pour permettre au matériau exposé à une radiation ultraviolette de changer de couleur.

14. Matériau solide transparent selon la revendication 13, caractérisé par le fait qu'il contient 0,01 à 20% en poids de composés photochromiques.

15. Composition ou matériau solide transparent, selon l'une quelconque des revendications 10 à 14, caractérisée par le fait que le composé photochromique tel que défini dans l'une quelconque des
30 revendications 1 à 8, est utilisé conjointement avec d'autres composés photochromiques donnant lieu à des colorations différentes.

16. Vernis de transfert, caractérisé par le fait qu'il contient au

moins un composé tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 8.

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FR 9203297
FA 469149

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
Y	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 113, no. 9, 27 Août 1990, Columbus, Ohio, US; abstract no. 78167f, T. TANAKA ET AL. 'Naphthopyrans and analogues as photochromic agents and their preparation' page 762 ; * abrégé * & JP-A-02 069 471 (TOKUYAMA SODA) ----	1, 10, 13
Y	US-A-5 066 818 (B. V. GEMERT ET AL.) * revendications 1, 17, 23 *	1, 10, 13
D, Y	US-A-3 567 605 (R. S. BECKER) * colonne 1; revendication 1 *	1, 10, 13
D, Y	EP-A-0 401 958 (TOKUYAMA SODA KABUSHIKI KAISHA) * revendications 1, 12, 14 *	1, 10, 13
A	BULLETIN DE LA SOCIETE CHIMIQUE DE FRANCE no. 8, 1967, PARIS FR pages 2728 - 2735 R. AZERAD 'No 490. Isomérisation acide des tocoquinones. II. Synthèse de dichromannes apparentés aux tocoquinones' * pages 2729-2730, composés 12, 18 * -----	1
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
		C07D G03C
Date d'achèvement de la recherche 25 NOVEMBRE 1992		Examinateur VOYIAZOGLU D.
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ***** & : membre de la même famille, document correspondant</p>		